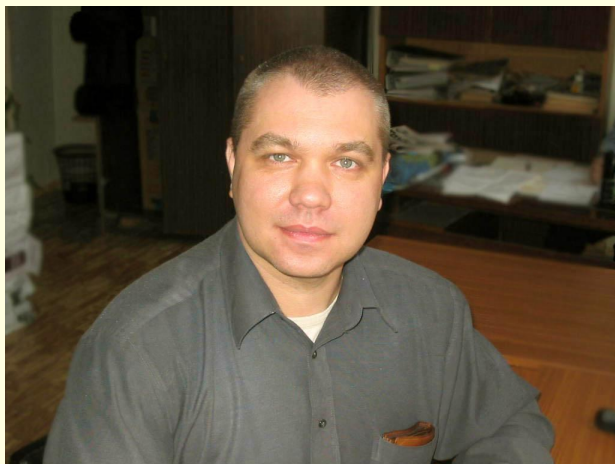


Многомерный физико-химический анализ

Водные растворы аминокислот

Авторы



«Если бы не было статистики, мы бы даже не подозревали о том, как хорошо мы работаем»

Закадровый голос Новосельцева из к/ф «Служебный роман»

Содержание доклада

- Многомерный физико-химический анализ
- Факторный анализ свойств водного раствора глицина
- Вещественный анализ смешанного раствора глицина и лизина

«Ну, начнем Надеюсь в
конце мы будем знать
больше, чем сейчас»

*Г.Х. Андерсен, «Снежная
королева»*

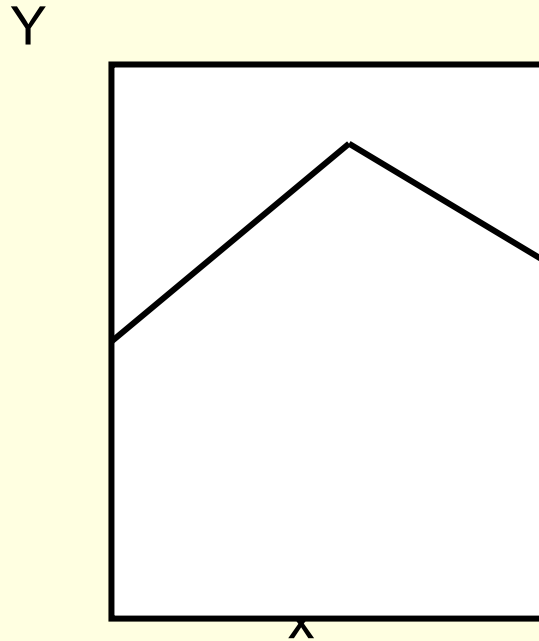


Физико-химический анализ

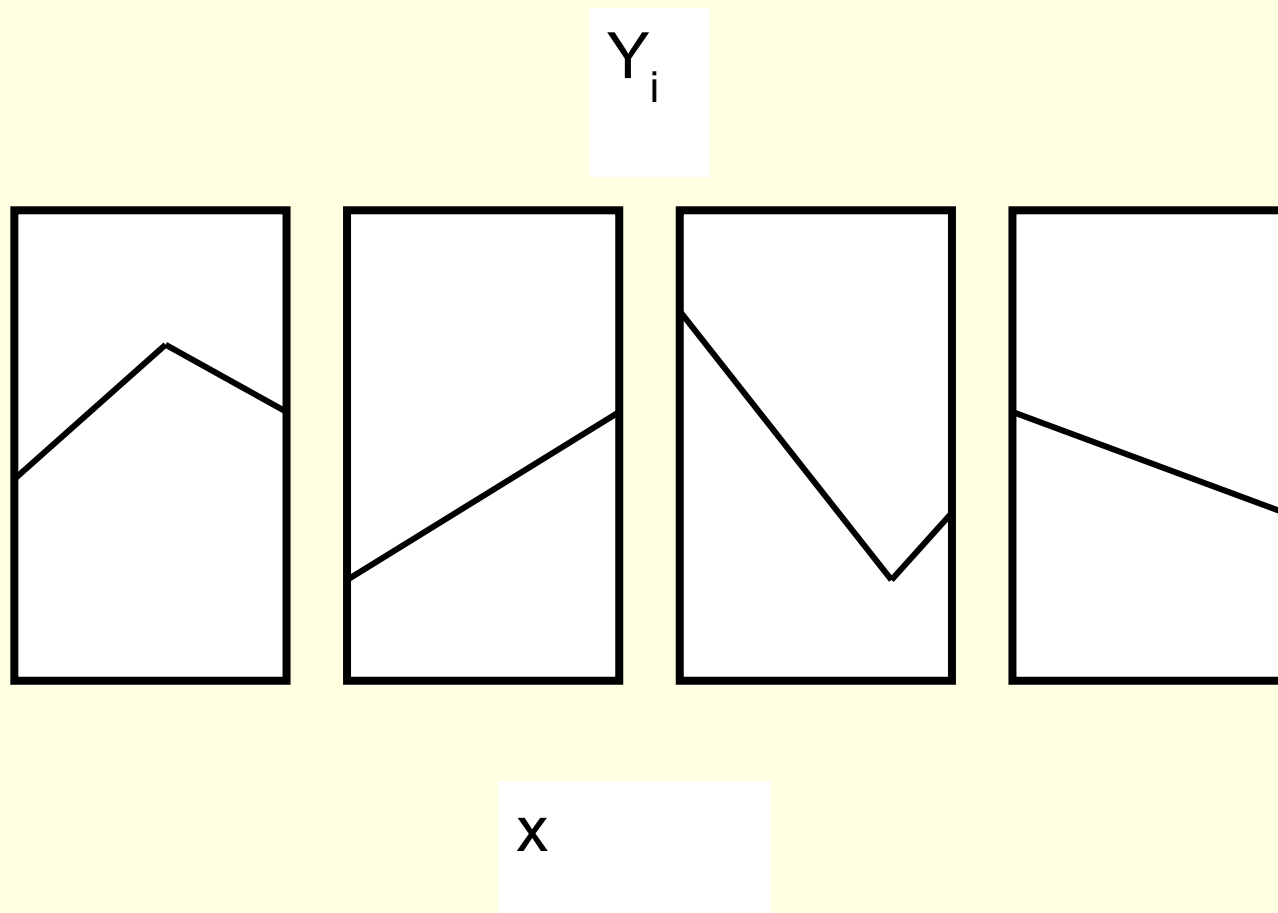
является количественным измерением равновесных систем, которое дает возможность построить диаграмму состав-свойство и на основании последней делать выводы о взаимодействии между компонентами.

Н.С. Курнаков

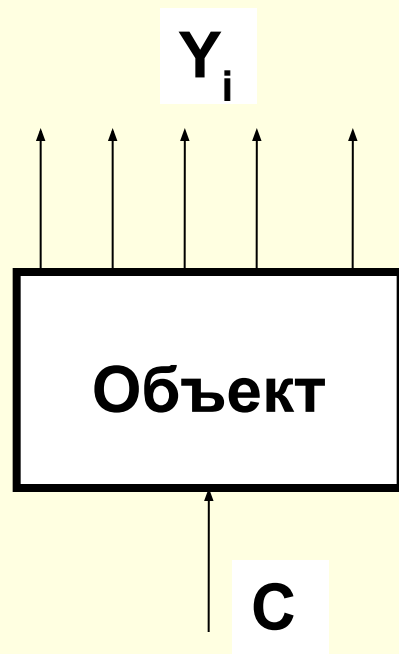
Одномерный физико-химический анализ



Многомерный физико-химический анализ



Модель многомерного физико-химического анализа



C – матрица концентраций

Y – матрица средних значений параметров

Σ – матрица дисперсий-ковариаций параметров

Предмет многомерного физико-химического анализа – исследование взаимосвязей концентрационной матрицы, матрицы средних значений параметров и матрицы дисперсий-ковариаций параметров.

Инструментарий МФХА

- Множественная регрессия
- MANOVA
- PLSR
- PCR
- Факторный анализ и метод главных компонент
- Дискриминантный анализ
- Кластерный анализ
- Канонический корреляционный анализ



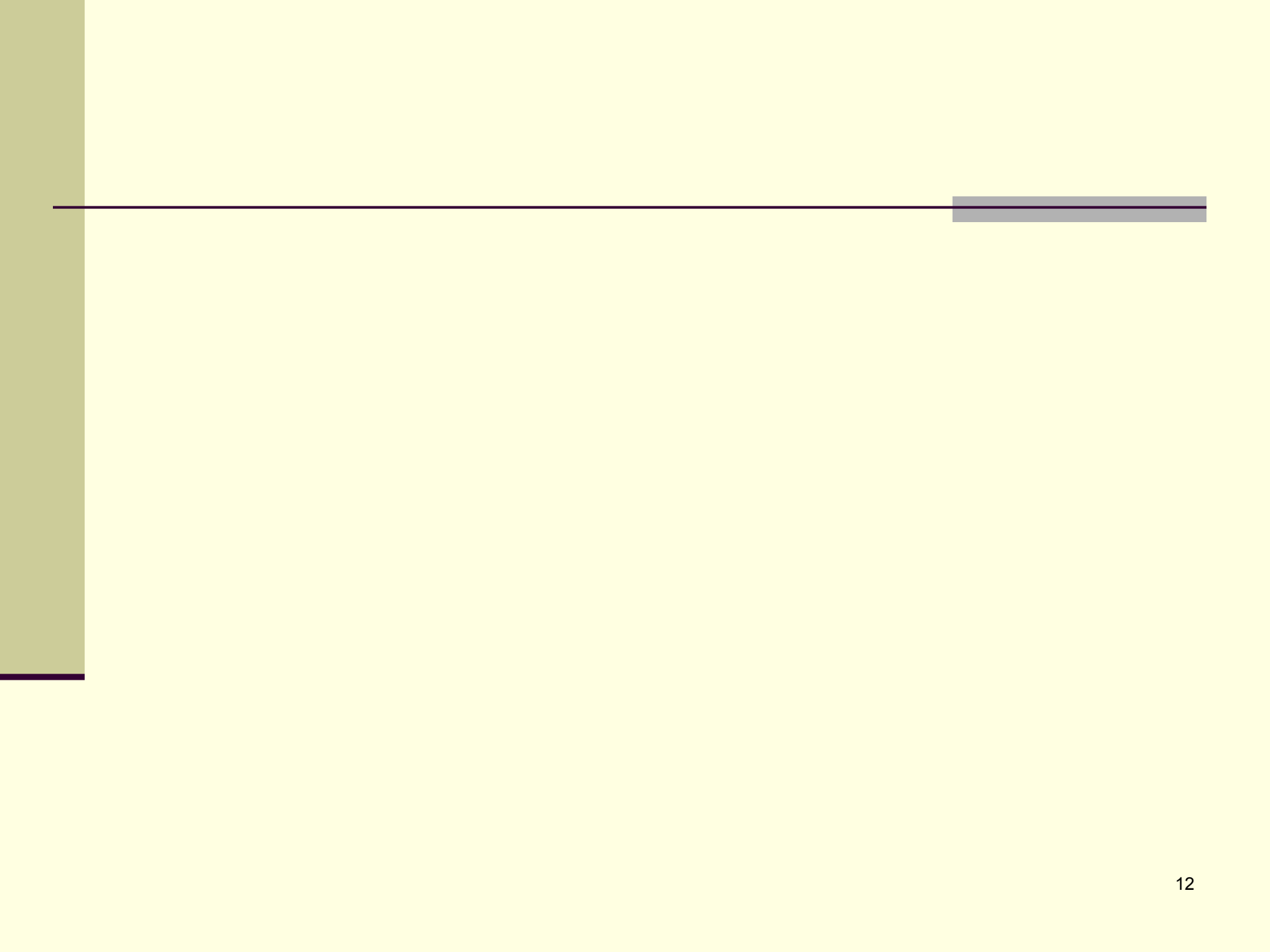
Факторный анализ свойств раствора глицина

Variable	Correlations (Gly) Casewise deletion of MD N=17								
	κ	pH	ε	ε'	ε''	ε_0	τ	ΔF	
κ	1,00	-0,68	1,00	-0,98	1,00	0,96	0,99	0,98	
pH	-0,68	1,00	-0,70	0,71	-0,70	-0,85	-0,73	-0,79	
ε	1,00	-0,70	1,00	-0,98	1,00	0,96	1,00	0,99	
ε'	-0,98	0,71	-0,98	1,00	-0,98	-0,95	-0,99	-0,98	
ε''	1,00	-0,70	1,00	-0,98	1,00	0,96	1,00	0,99	
ε_0	0,96	-0,85	0,96	-0,95	0,96	1,00	0,97	0,99	
τ	0,99	-0,73	1,00	-0,99	1,00	0,97	1,00	0,99	
ΔF	0,98	-0,79	0,99	-0,98	0,99	0,99	0,99	1,00	
ρ	1,00	-0,69							
V	0,17	-0,07							
η	0,95	-0,87							

Value	Eigenvalues (Gly) Extraction: Principal components			
	Eigenvalue	% Total variance	Cumulative Eigenvalue	Cumulative %
1	9,431555	94,31555	9,431555	94,31555
2	0,509105	5,09105	9,940660	99,40660

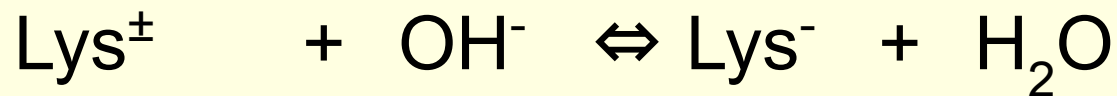
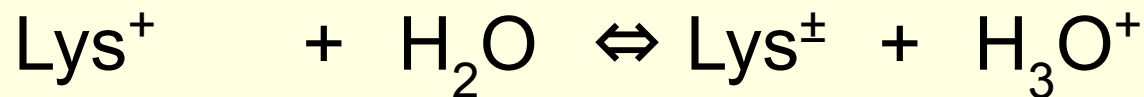
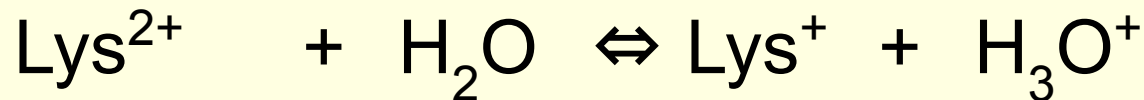
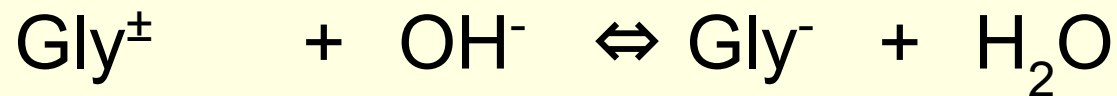
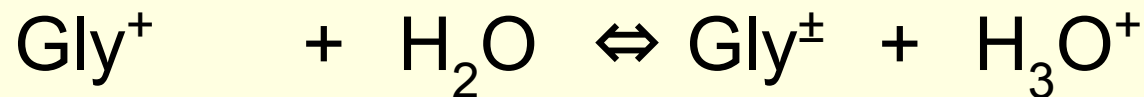
Факторный анализ свойств раствора глицина

Variable	Factor Loadings (Varimax) Extraction: Principal component analysis (Marked loadings are > 0.5)	
	Factor 1	Factor 2
κ	0,925199	0,376029
pH	-0,354814	-0,934454
ε	0,913006	0,403267
ε'	-0,891164	-0,424926
ε''	0,911010	0,408228
ε_0	0,781862	0,616687
τ	0,897354	0,439620
ΔF	0,851538	0,521381
ρ	0,915388	0,395754
η	0,764388	0,640877
Expl.Var	7,003470	2,937190
Prp.Totl	0,700347	0,293719

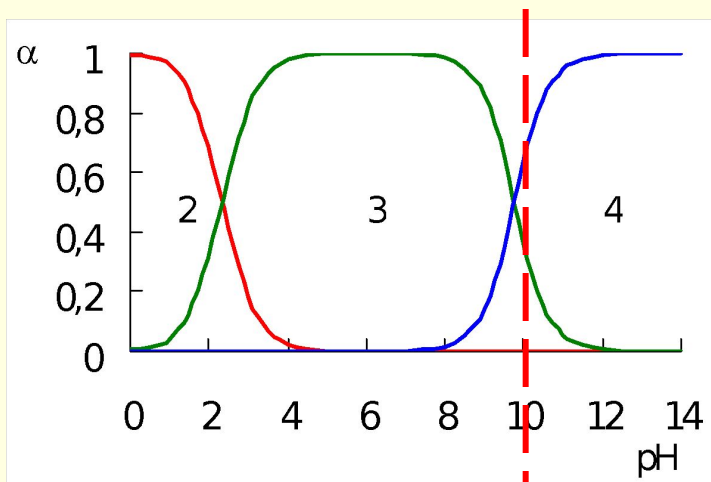


Химические реакции в растворе

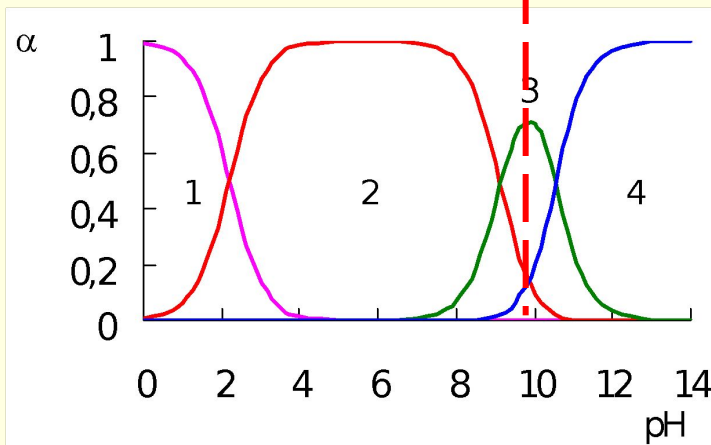
Gly-Lys



Диаграммы ионных форм – любимый инструмент кафедры



Gly



Lys



Что же происходит с
электронейтральностью?

Еще одна реакция?



Эксперимент

Водный раствор глицина (Gly) и лизина (Lys).
Диапазон концентраций – 0.01 – 1.0 М (пять уровней).

Измерения:

- электропроводность;
- pH;
- коэффициент преломления

Дисперсионный анализ

Таблица 1. Зависимая переменная -

электропроводность

Эффект	MS	f	F-критерий
[Gly]	21.04	4	561.6*
[Lys]	80.43	4	2261.3*
[Gly]x[Lys]	3.38	16	95.1*
Ошибка	0.04	25	

Дисперсионный анализ

Таблица 2. Зависимая переменная -
рН

Эффект	MS	f	F-критерий
[Gly]	1.44	4	24.8*
[Lys]	22.24	4	381.8*
[Gly]x[Lys]	0.24	16	4.2*
Ошибка	0.04	25	

Дисперсионный анализ

Таблица 3. Зависимая переменная – коэффициент преломления

Эффект	MS	f	F-критерий
[Gly]	0.000319	4	163.1*
[Lys]	0.001261	4	643.9*
[Gly]x[Lys]	0.000002	16	1.1
Ошибка	0.000002	25	

Трёхмерная диаграмма электропроводности раствора Gly-Lys

Регрессионный анализ

Зависимая переменная - электропроводность

$$\kappa \cdot 10^3 = 4.0 [\text{Gly}] + 10.7 [\text{Lys}] + 6.2 [\text{Gly}] [\text{Lys}] - 3.0 [\text{Gly}]^2 - 6.8 [\text{Lys}]^2$$

$$R^2 = 0.97; F = 288; p < 0.00001$$

$$\lambda_{\text{Gly}}^{\text{eff}} = \frac{\partial \kappa}{\partial [\text{Gly}]} = 4.0 + 6.2 [\text{Lys}] - 3.0 [\text{Gly}]$$

$$\lambda_{\text{Lys}}^{\text{eff}} = \frac{\partial \kappa}{\partial [\text{Lys}]} = 10.7 + 6.2 [\text{Gly}] - 6.8 [\text{Lys}]$$

SERATH моделирование латентной структуры

Модель ковариационной структуры

$$\Sigma = \Sigma(\lambda_{\text{Gly}}, \lambda_{\text{Lys}}, \alpha)$$

Классификация переменных:

Наблюдаемые:

Общая концентрация Gly

Общая концентрация Lys

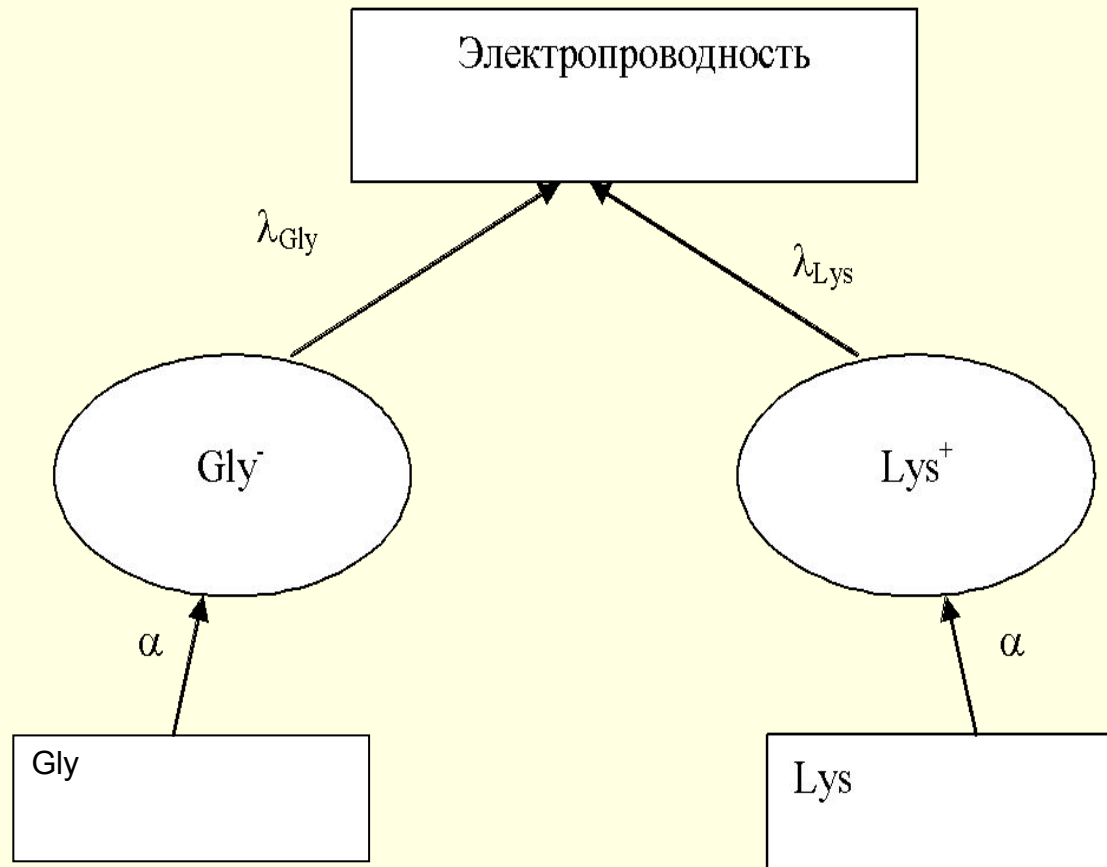
Электропроводность

Латентные:

Ионная концентрация Gly⁻

Ионная концентрация Lys⁺

Диаграмма путей



Результаты моделирования

Диапазон концентраций 0.01 – 0.5 M

Ионная форма	Подвижность λ , Ом ⁻¹ см ² моль ⁻¹	Степень ионизации α
Lys ⁺	35.9	0.35
Gly ⁻	23.8	0.35

Диапазон концентраций 0.5 – 1.0 M

Ионная форма	Подвижность λ , Ом ⁻¹ см ² моль ⁻¹	Степень ионизации α
Lys ⁺	17.2	0.35
Gly ⁻	17.3	0.35

Возможности применения методологии МФХА

- Многомерный экологический мониторинг
- Мультисенсорные методы анализа («электронный нос», «электронный язык»)
- Контроль качества химических веществ (соответствие НТД)
- Контроль качества фармацевтических препаратов (соответствие ФС)
- Изучение транспорта в области межфазных границ мембрана/раствор